



Dep'd PCT/PT 08 APR 2005

MAILED 12 DEC 2003

WIPO

PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 01 OCT. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI




REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

REQUÊTE DATE 11 OCT 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0212672 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 11 OCT. 2002		11 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE BREVATOME 3, rue du Docteur Lancereaux 75008 PARIS 422-5/S002	
Vos références pour ce dossier (facultatif) B 14075.3 FG BD 1410			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date ____/____/____	
ou demande de certificat d'utilité initiale		N° _____ Date ____/____/____	
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N° _____ Date ____/____/____	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) POLYMERES COMPRENANT DANS LEUR SQUELETTE UNE INSATURATION ETHYLENIQUE INTERNE ET LEURS PROCÉDES DE PRÉPARATION			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input checked="" type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE	
Prénoms			
Forme juridique		Etablissement Public de Caractère Scientifique, Technique et Industriel	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	31-33, rue de la Fédération	
	Code postal et ville	75752	PARIS 15ème
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

REMISE DES PIÈCES DATE 11 OCT 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0212672 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	DB 540 W / 260399
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		B 14075.3 FG BD 1410	
6 MANDATAIRE			
Nom		GUERRE	
Prénom		Fabien	
Cabinet ou Société		BREVATOME 422-5/S002	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		PG 7068	
Adresse	Rue	3, rue du Docteur Lancereaux	
	Code postal et ville	75008	PARIS
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01 53 83 94 00	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01 45 63 83 33	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>		brevets.patents@brevalex.com	
7 INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		1	
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI C. TRAN	
F. GUERRE			



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Page suite N° 1.../1...

REMISE DES PIÈCES DATE 11 OCT 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0212672 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire			
Vos références pour ce dossier (facultatif)		B 14075.3 FG BD 1410	
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation	
		Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N°	
		Pays ou organisation	
		Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N°	
		Pays ou organisation	
		Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N°	
5 DEMANDEUR			
Nom ou dénomination sociale		CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	3, rue Michel Ange	
	Code postal et ville	75794 PARIS CEDEX 16	
Pays		FRANCE	
Nationalité		française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			
5 DEMANDEUR			
Nom ou dénomination sociale			
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Pays			
Nationalité			
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) F. GUERRE		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI C. TRAN	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI

POLYMÈRES COMPRENANT DANS LEUR SQUELETTE UNE
INSATURATION ÉTHYLÉNIQUE INTERNE ET LEURS PROCÉDÉS DE
PRÉPARATION
DESCRIPTION

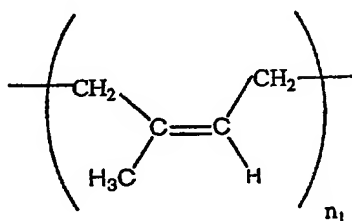
5 **DOMAINE TECHNIQUE**

La présente invention a pour objet de nouveaux polymères, comportant dans leur squelette une insaturation éthylénique interne ainsi qu'un procédé de fabrication de tels polymères.

10 **ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE**

Les polymères présentant une insaturation éthylénique interne, généralement synthétisés à partir de monomères, qui ont deux doubles liaisons conjuguées dans leur squelette, sont très souvent désignés par le
15 terme général de polymères diènes.

Parmi les polymères diènes les plus répandus, on peut citer le caoutchouc, encore appelé polyisoprène, ce polymère étant constitué d'un motif répétitif cis de formule suivante :



20

n_1 correspondant au nombre de motifs répétitifs présents dans ledit polymère.

Il est récolté à partir de la sève de
25 l'Hévéa ou peut être obtenu synthétiquement à partir

d'isoprène par une polymérisation dite de Ziegler-Natta.

Un polymère diène de structure proche du caoutchouc est le polybutadiène, obtenu à partir de
5 butadiène également par polymérisation de Ziegler Natta.

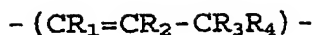
Le butadiène entre également dans la constitution du copolymère poly(styrène-butadiène-styrène), plus connu sous l'abréviation SBS ou
10 l'appellation commune caoutchouc dur. Ce copolymère est un copolymère bloc comprenant successivement une longue chaîne de polystyrène, une longue chaîne de polybutadiène et à nouveau une longue chaîne de polystyrène. Ce copolymère entre notamment dans la
15 constitution des semelles de chaussures, des pneus.

Sans être exhaustif, on peut citer encore en tant que polymère diène, le polychloroprène, plus
connu sous la dénomination de Néoprène. Ce polymère est
obtenu synthétiquement par polymérisation de
20 chloroprène, de formule $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

Le but de la présente invention est de proposer de nouveaux polymères comportant dans leur squelette une insaturation éthylénique interne ainsi
25 que des procédés de préparation de ces polymères simples à mettre en œuvre.

Ainsi, l'invention a pour objet de nouveaux polymères, dont le squelette comprend un enchaînement de motifs, lesdits motifs étant identiques ou
30 différents et répondant à la formule (I) suivante :



(I)

dans laquelle :

- 5 - R₁ représente un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné choisi parmi les groupes alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 20 atomes de carbone, les groupes cycloalkyle ayant de 3 à 8 atomes de carbone, les groupes alcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone, les groupes aryle ayant de 6 à 20 atomes de carbone, 10 les groupe aryloxy ayant de 6 à 20 atomes de carbone ;
 - 15 - R₂ représente un atome d'halogène ou un groupe hydrocarboné choisi parmi les groupes alkyles linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 20 atomes de carbone, les groupes cycloalkyles ayant de 3 à 8 atomes de carbone, les groupes alcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone, les groupes aryle ayant de 6 à 20 atomes de carbone, les groupe aryloxy ayant de 6 à 20 atomes de carbone ;
 - 20 - les R₃ et R₄, identiques ou différents, répondent à la même définition que R₁, à condition que l'un au moins des R₃, R₄ représente, au sein de chaque motif, un atome d'hydrogène ;
- lesdits R₁, R₂, R₃ et R₄ pouvant comporter, lorsqu'ils 25 représentent un groupe hydrocarboné, un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes halogène, les groupes alkyles de 1 à 20 atomes de carbone, les groupes alcoxy de 1 à 20 atomes de carbone, les groupes aryles de 6 à 20 atomes de carbone, les groupes aryloxy 30 de 6 à 20 atomes de carbone, les groupes amino.

Les polymères, selon l'invention, comportent dans chaque motif de formule (I) une insaturation éthylénique interne, cette insaturation
5 éthylénique interne se situant, entre deux motifs consécutifs de formule (I), tous les trois atomes de carbone.

Ainsi, grâce à cette disposition, ces polymères peuvent présenter une rigidité plus
10 importante que celle de leurs analogues diènes (c'est-à-dire ceux présentant un enchaînement de motifs avec une insaturation éthylénique tous les 4 atomes de carbone entre deux motifs adjacents).

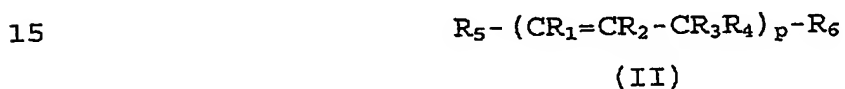
Ces polymères peuvent correspondre à tout
15 type de polymère, comprenant un enchaînement de motifs de formule (I). On précise, que par enchaînement, on entend la jonction d'au moins deux motifs consécutifs de formule (I), de préférence au moins 4, plus préférentiellement encore au moins 10.

20 Plus précisément, ces polymères peuvent correspondre à des polymères, dont le squelette est constitué uniquement (à l'exception des parties terminales) de motifs de formule (I), ces motifs pouvant être identiques ou différents. On note que les
25 motifs de formule (I) peuvent être différents, ce qui est le cas lorsque les R_1 , R_2 , R_3 et R_4 sont différents d'un motif à l'autre. Ces polymères peuvent correspondre également à des polymères, dont le squelette est constitué en partie de motifs de formule
30 (I) et d'autres motifs, par exemple, des motifs dérivés des motifs de formule (I), tels que des motifs diols.

Selon l'invention, l'enchaînement de motifs de formule (I) peut comprendre au moins un groupe choisi parmi le groupe constitué de C=O, C=NOH ou CHOH, des groupes alkylènes diyles linéaires ou ramifiés
 5 comportant de 4 à 20 atomes de carbone et des mélanges de ceux-ci. En d'autres termes, dans l'enchaînement de motifs (I), les groupes tels que définis ci-dessus pourront s'insérer entre deux motifs (I) de l'enchaînement.

10 De préférence, les polymères de l'invention ont une masse molaire de 500 g/mole à 2 000 000 g/mole.

Des polymères particuliers entrant dans le cadre de la présente invention répondent à la formule (II) suivante :



dans laquelle les R_1 , R_2 , R_3 et R_4 sont tels que définis précédemment, R_5 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié comportant de 1 à 20 atomes de carbone, un
 20 groupe cycloalkyle comportant de 3 à 20 atomes de carbone ou un groupe aryle comportant de 6 à 20 atomes de carbone, R_6 représente un groupe -OH, amine primaire, thiol -SH, halogène, -CHO, un groupe dérivé de -CHO, un groupe ester, un groupe amide
 25 éventuellement substitué, un groupe azide -N₃, p est un entier allant de 4 à 10 000.

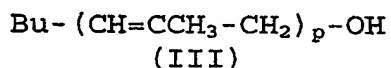
Par amide éventuellement substitué, on entend, selon l'invention, dans ce qui précède et ce qui suit, un amide primaire (ou non substitué), un
 30 amide secondaire (ou monosubstitué) ou un amide tertiaire (ou disubstitué).

Par groupe dérivé de $-CHO$, on entend, dans ce qui précède et ce qui suit, un groupe résultant d'une addition nucléophile d'un réactif nucléophile sur $-CHO$, tel qu'un groupe imine, oxime, hydrazine.

Dans la formule (II), R_1 , R_3 et R_4 sont tels que définis pour le motif de formule (I) et peuvent être identiques. A titre d'exemple de R_1 , R_3 et R_4 susceptibles d'être utilisés, on peut citer par exemple l'hydrogène.

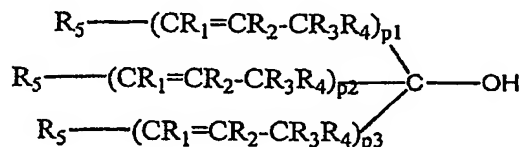
Dans la formule (II), R_2 peut être un groupe alkyle linéaire comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, tel que le groupe méthyle et R_5 peut être un groupe alkyle linéaire comportant de 1 à 4 atomes de carbone, tel que le groupe butyle.

Dans le cas où R_1 , R_3 et R_4 représentent H, R_2 représente $-CH_3$, et R_5 représente un groupe butyle $CH_3-(CH_2)_3-$ (identifié par Bu dans la formule ci-dessous) et R_6 représente $-OH$, le polymère répond à la formule (III) suivante :



avec p répondant à la même définition que celle donnée précédemment.

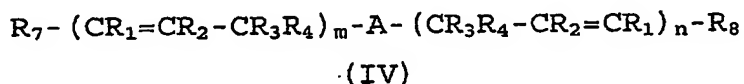
Un autre polymère particulier conforme à la présente invention peut répondre à la formule suivante :



les R_5 , identiques ou différents, répondant à la même définition que celle donnée ci-dessus et les p_1 , p_2 et

p_3 , identiques ou différents, étant des entiers allant de 2 à 5000.

D'autres polymères particuliers conformes à la présente invention répondent à la formule (IV) suivante :

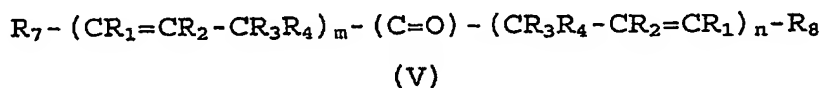


dans laquelle les R_1 , R_2 , R_3 et R_4 sont tels que définis précédemment, A représente un groupe C=O, un groupe dérivé de CO, -CHOH, les R_7 et R_8 , identiques ou différents représentent un groupe alkyle linéaire ou ramifié comportant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle comportant de 3 à 20 atomes de carbone, un groupe aryle comportant de 6 à 20 atomes de carbone, m est un entier allant de 2 à 5000, n est un entier allant de 2 à 5000.

Par groupe dérivé de C=O, on entend, dans ce qui précède ou ce qui suit, un groupe résultant d'une addition nucléophile d'un réactif nucléophile sur -C=O, tel qu'un groupe imine, oxime, hydrazine.

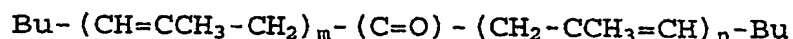
Les polymères de formule (IV) sont donc des polymères linéaires dont l'enchaînement de motifs (I) comprend un groupe A tel que défini ci-dessus.

Dans la formule (IV), le groupe A peut représenter -(C=O)-, auquel cas le polymère correspondant répond à la formule (V) suivante :



Dans le cas où R_1 , R_3 et R_4 représentent H, R_2 représente un groupe méthyle et R_7 et R_8

correspondent à un groupement butyle (dénommé Bu dans la formule ci-dessus), le polymère répond à la formule suivante (VI) suivante :



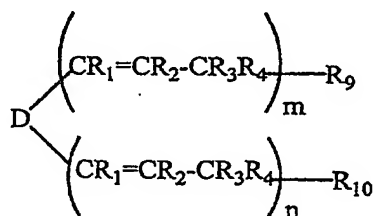
5

(VI)

avec m et n répondant à la même définition que celle donnée précédemment.

Enfin, parmi les polymères conformes à la présente invention, on peut citer, à titre d'exemples, les polymères répondant à la formule (VII) suivante :

10



(VII)

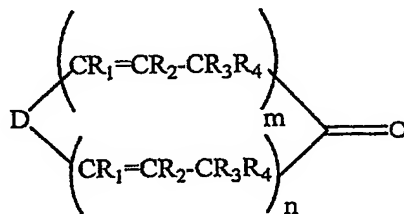
dans laquelle :

- les R_1 , R_2 , R_3 et R_4 répondent à la même définition que celle donnée précédemment ;
- les R_9 et R_{10} , identiques ou différents représentent un groupe OH, NH_2 , SH, amide éventuellement substitué, -CHO, un groupe dérivé de -CHO, un groupe ester, un groupe amide éventuellement substitué, un groupe azide $-\text{N}_3$; ou
- R_9 et R_{10} forment ensemble un groupe $-\text{C}(=\text{O})-$, un groupe dérivé de CO, -CHOH- ; D représente un groupe alkylène diyle linéaire ou ramifié comportant de 4 à 20 atomes de carbone et pouvant comporter dans sa chaîne un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, le soufre, l'azote, m est un entier allant de 2 à 5000, n est un entier allant de 2 à 5000.

25

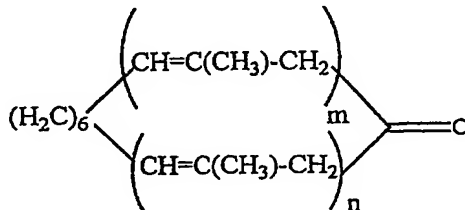
Les polymères de formule (VII) correspondent à des polymères linéaires dont l'enchaînement de motifs de formule (I) comprend un groupe D mais peuvent correspondre également à des polymères cycliques dont l'enchaînement de motifs comprend un groupe D et un groupe $-C(=O)-$, $CHOH$, $-C(NO_2)-$.

Dans la formule (VII) ci-dessus, le polymère peut correspondre, comme dit précédemment à un polymère cyclique, ce qui est le cas lorsque les groupes R_9 et R_{10} forment ensemble un groupe $-(C=O)-$ et D un groupe alkylène diyle linéaire ou ramifié allant de 4 à 20 atomes de carbone, ce polymère répondant ainsi à la formule (VIII) suivante :



(VIII)

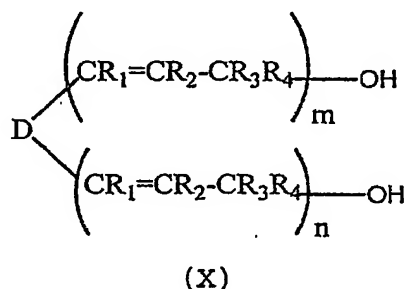
Dans le cas particulier où R_1 , R_3 et R_4 représentent H, R_2 représente un groupe méthyle et D un groupe alkylène $-(CH_2)_6-$, le polymère répond à la formule (IX) suivante :



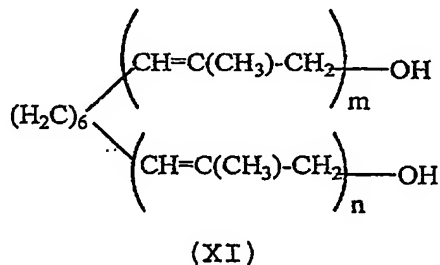
(IX)

m et n répondant à la même définition que celle donnée précédemment.

Les groupes R_9 et R_{10} peuvent représenter également tous les deux les mêmes groupes auquel cas le polymère en question est un polymère linéaire avec deux extrémités identiques. Un exemple particulier de ce type de polymère est un polymère où R_9 et R_{10} représentent, par exemple, tous deux des groupes -OH et D représente un groupe alkylène linéaire ou ramifié auquel cas le polymère correspondant est un polymère linéaire répondant à la formule (X) suivante :



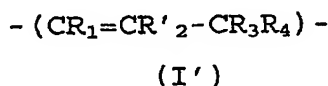
Dans le cas où D correspond à un groupe alkylène linéaire comportant 6 atomes de carbone, le polymère répond à la formule (XI) suivante :



Selon l'invention, l'insaturation éthylénique interne des motifs conformes à la présente invention, peut avoir majoritairement une géométrie E, le polymère résultant présentant ainsi une stéréochimie E des doubles liaisons.

La présente invention a également pour objet des procédés de préparation de polymères comprenant un enchaînement de motifs, ledit
 5 enchaînement présentant une insaturation éthylénique tous les 3 atomes de carbone.

De façon générale, l'invention a pour objet un procédé de préparation d'un polymère, dont le squelette comprend un enchaînement de motifs de formule
 10 (I') :



les R_1 , R_3 et R_4 répondant à la même définition que celle donnée précédemment, R'_2 répondant à la même
 15 définition que R_2 et pouvant représenter en plus un hydrogène, ledit procédé comprenant une étape consistant à faire réagir, en quantité appropriée :

- au moins un composé de type ylure répondant à la formule (2) ci-dessous :



dans laquelle les R_1 , R'_2 , R_3 et R_4 répondent à la même définition que celle donnée ci-dessus, E étant un groupe partant,

- 25 - avec un composé boré trivalent, comportant au moins un groupe apte à migrer, de façon à obtenir ledit enchaînement de motifs de formule (I') tels que définis ci-dessus.

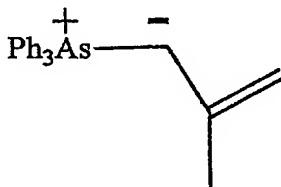
Par composé boré trivalent, on entend un
 30 groupe boré porteur de trois groupements. Par groupe apte à migrer, on entend un groupe apte à se déplacer

de l'atome de bore à un atome de carbone adjacent par déplacement de liaison, dans les conditions de réaction.

De préférence, le groupe apte à migrer porté par le composé boré peut être choisi parmi les groupes alkyles linéaires ou ramifiés comportant de 1 à 20 atomes de carbone, à l'exception des groupes alkyles ramifiés liés au bore par un carbone tertiaire.

De préférence, le groupe partant E peut être choisi parmi N_2 , $S(R)_2$, $S(O)(R)_2$, NR_3 , $AsAr_3$, PAR_3 , où Ar représente un groupe phényle éventuellement substitué par des groupements méthyle ou méthoxy et R est un groupe alkyle.

En particulier, le composé de type ylure peut être l'ylure de méthallyltriphénylarsonium de formule :



Cet ylure présente l'avantage d'être facilement préparé.

Ainsi, la formation d'enchaînement de motifs de formule (I') selon l'invention est basée de manière surprenante sur les caractéristiques réactionnelles suivantes :

- grâce à la lacune électronique de l'atome de bore, le composé boré est apte à réceptionner la charge négative portée par l'atome de carbone porteur du groupe R_1 , pour former un complexe ,

- le complexe ainsi obtenu est instable, du fait que le composé boré formant complexe avec le composé ylure est porteur d'un excédent de charge négative et se réarrange par migration 1,2 d'un des groupes (ou du groupe, s'il n'y en a qu'un) aptes à migrer du composé boré sur le carbone porteur de R_1 , entraînant ainsi le départ concomittant du groupe partant E ;
- le composé borane ainsi formé se réarrange de manière surprenante selon un réarrangement sigmatropique 1,3, alors que l'on aurait pu s'attendre à ce que ce composé réagisse avec un autre composé ylure. Ce réarrangement se caractérise, par le déplacement du groupement boré et de manière concomitante par un déplacement de la double liaison entre l'atome de carbone porteur de R_1 et l'atome de carbone porteur du groupe migrant initialement porté par le composé boré ;
- le composé borane résultant du réarrangement sigmatropique peut former à nouveau un complexe par addition sur une nouvelle molécule d'ylure, suivi d'une nouvelle migration 1,2 et d'un réarrangement 1-3, la réaction pouvant se poursuivre jusqu'à épuisement du stock d'ylure. On obtient ainsi à l'issue de ces étapes des enchaînements de motifs (I'), se caractérisant par la présence d'une insaturation éthylénique tous les 3 atomes de carbone.

Il est entendu, que les proportions d'ylure et de composé boré initial peuvent être aisément

déterminées par l'homme du métier, en fonction de la longueur d'enchaînements désirés et de la taille du polymère souhaité.

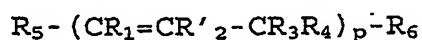
5 On note qu'à partir d'un équivalent de composé boré, on peut obtenir autant de motifs souhaités en ajoutant à cet équivalent de composé boré autant d'équivalent d'ylure que de motifs souhaités.

10 Des mécanismes réactionnels plus précis sont proposés ci-dessous, concernant le procédé de préparation de polymères particuliers conformes à l'invention.

15 De manière détaillée, la mise en œuvre du procédé de l'invention commence par la formation du composé ylure dans un solvant apolaire aprotique, tel que le THF anhydre. Le composé ylure est préparé en passant par un intermédiaire diazonium, sur lequel on
20 ajoute une base. L'intermédiaire diazonium est préparé par des méthodes usuelles accessibles à l'homme du métier. Puis on introduit le composé boré et on ajoute enfin, de préférence par goutte à goutte, le composé de type ylure.

25

L'invention concerne, en particulier, un procédé de préparation d'un polymère de formule (II') ci-dessous :



30

(II')

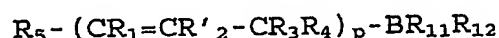
comprenant une étape de réaction, en quantité appropriée, d'un composé boré de formule (1) $R_5-BR_{11}R_{12}$ avec R_5 ayant la même définition que celle donnée précédemment et représentant le groupe apte à migrer,

5 R_{11} et R_{12} , identiques ou différents, pouvant:

- représenter un groupe alkyle ramifié lié au bore par un carbone tertiaire comportant de 4 à 20 atomes de carbone, un groupe alcoxy comportant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe aryloxy comportant de 1
10 à 20 atomes de carbone ; ou

- former ensemble un groupe $-O-X-O$, dans lequel X est un groupe alkylène diyle linéaire ou ramifié comportant de 2 à 6 atomes de carbone

avec au moins un composé nucléophile allylique du type
15 ylure de formule (2) tel que définie précédemment, moyennant quoi on obtient un intermédiaire de formule (XII) ci-dessous :

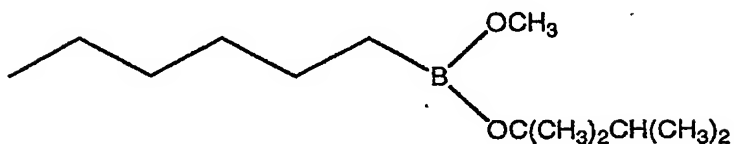
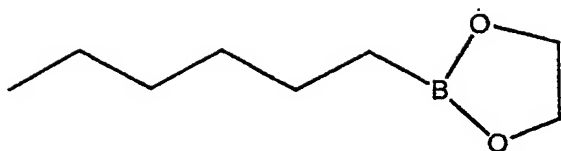


20 (XII)

ledit procédé comprenant, en outre, une étape de transformation du groupe boré en groupe R_6 approprié, moyennant quoi on obtient le polymère de formule (II') défini ci-dessus.

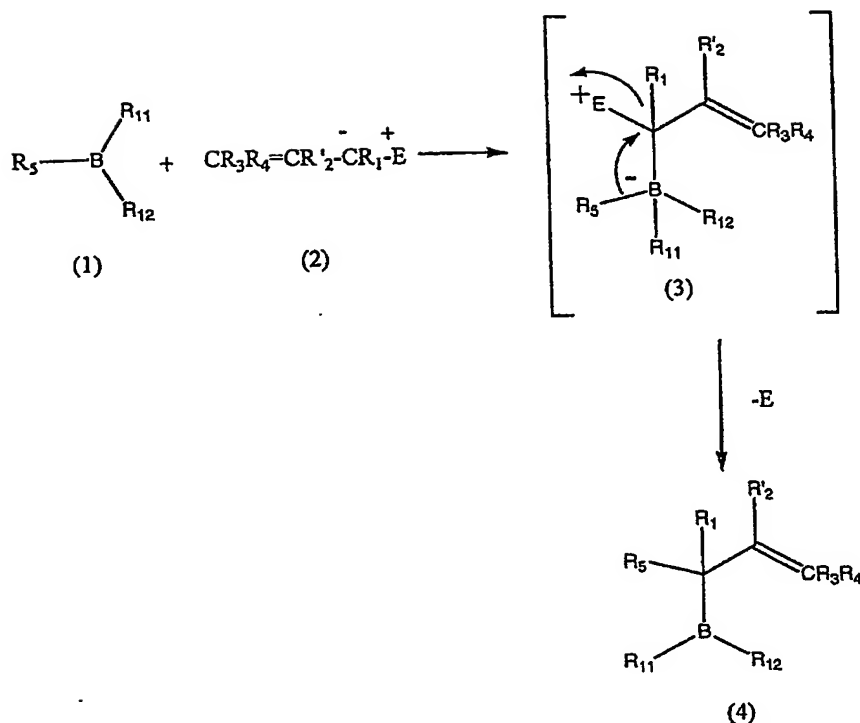
25 On note que, pour ce procédé, le composé boré comporte un seul groupe apte à migrer (groupe R_5), les groupes R_{11} et R_{12} , de part leur nature, étant inaptes à la migration.

A titre d'exemples, de composés borés
30 particuliers, on peut citer les composés de formules suivantes :



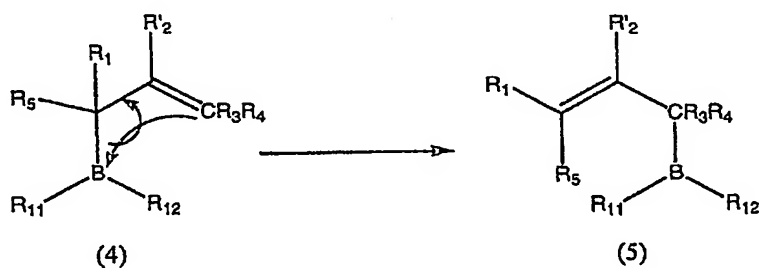
Afin de rendre la description plus claire,
 5 ce procédé de réalisation va maintenant être exposé par
 le biais d'un mécanisme réactionnel, comprenant les
 étapes suivantes

- dans la première étape, le composé boré R₅-BR₁₁R₁₂ (1)
 réagit avec le composé nucléophile allylique (2),
 10 conduisant à un complexe (3) qui se réarrange
 spontanément par une migration de type 1,2 du groupe
 R₅, pour donner un composé intermédiaire (4) :



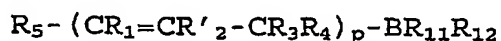
Le composé intermédiaire (4) diffère du composé boré initial (1) par le fait qu'un motif $(CR_3R_4=CR'_2)-CR_1$ s'est inséré dans la liaison bore-carbone B- R_5 .

- dans un deuxième temps, le composé intermédiaire (4) se réarrange à nouveau par un mécanisme de réarrangement 1,3-sigmatropique selon le schéma suivant :



Ce deuxième réarrangement est plus rapide que la réaction de l'intermédiaire (4) avec le composé nucléophile allylique de type ylure (2).

Le composé borane (5) obtenu au cours de cette deuxième étape peut participer à une nouvelle étape de polymérisation pour donner après réaction avec plusieurs équivalents d'ylures le polymère de formule suivante :



(XII)

10

Enfin, la dernière étape consiste à transformer par réaction avec un réactif adéquat le groupe $BR_{11}R_{12}$ en groupe R_6 approprié.

15

A titre d'exemples, pour transformer le groupement $-BR_{11}R_{12}$ en groupe $-OH$, on peut soumettre le polymère de formule (XII) à une solution oxydante de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 en milieu basique (par exemple $NaOH$, 3M). D'autres oxydants couramment utilisés sont l'acide m-chloroperbenzoïque, l'oxyde de triéthylamine.

20

Pour transformer le groupe $-BR_{11}R_{12}$ en groupe $-NH_2$, on peut soumettre le polymère de formule (XII) à une solution d'acide hydroxylamine-O-sulfonique NH_2-O-SO_3H ou de chloramine NH_2Cl en milieu basique.

25

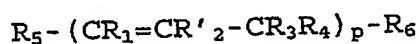
Enfin, pour transformer le groupe $-BR_{11}R_{12}$ en groupe $-CHO$, sachant que les R_{11} et R_{12} représentent des groupes alcoxy, on peut soumettre le polymère de formule (XII) à un organolithien, par exemple, de méthoxyméthyl thiophényl éther, suivie d'un traitement avec du chlorure mercurique ($HgCl_2$) et d'un traitement à l'eau oxygénée en milieu basique.

30

Par ce procédé, on obtient ainsi des polymères avec une extrémité R_5 provenant du composé boré de départ et une extrémité R_6 résultant de la transformation chimique du groupe $BR_{11}R_{12}$.

5

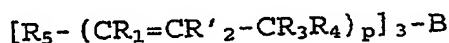
Selon une variante de l'invention, le procédé de réalisation d'un polymère de formule (II) ci-dessous :



10

(II')

comprend une étape de réaction, en quantité appropriée, d'un composé boré de formule $(R_5)_3-B$ avec R_5 ayant la même définition que celle donnée précédemment, avec au moins un composé nucléophile allylique du type ylure de formule (2) tel que définie précédemment, moyennant
15 quoi on obtient un intermédiaire de formule (XIII) ci-dessous :



20

(XIII)

ledit procédé comprenant, en outre, une étape de transformation du groupe boré en groupe R_6 approprié, moyennant quoi on obtient le polymère de formule (II') défini ci-dessus.

25

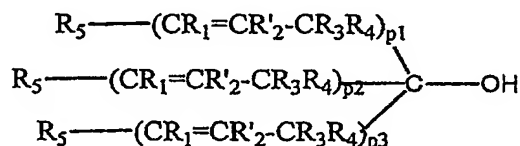
Les réactions de transformation du composé intermédiaire (XIII) en polymère (II) sont semblables que celles décrites pour la transformation du composé intermédiaire (XII).

30

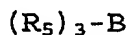
En particulier, on peut utiliser comme composé boré le composé Bu_3B , comme composé nucléophile de type ylure l'ylure de méthallyltriphénylarsonium

pour lequel E correspond à un groupement Ph_3As ,
 moyennant quoi on obtient à l'issue d'une étape finale
 de transformation, par traitement à l'eau oxygénée en
 milieu basique, le polymère de formule (III) défini ci-
 dessus.

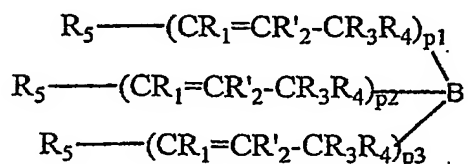
Un procédé de préparation selon l'invention
 d'un polymère particulier répondant à la formule
 suivante :



les R_5 , identiques ou différents, répondant à la même
 définition que celle donnée précédemment et les p_1 , p_2
 et p_3 , identiques ou différents, étant des entiers
 allant de 2 à 5000, comprend une étape de réaction, en
 quantité appropriée, d'un composé boré de formule :



avec au moins un composé nucléophile allylique du type
 ylure de formule (2) telle que définie précédemment,
 moyennant quoi on obtient un intermédiaire de formule
 (XIV) ci-dessous :

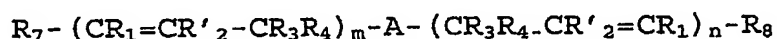


(XIV)

ledit procédé comprenant, en outre, une étape de
 transformation du groupe boré en groupe C-OH par
 traitement du composé intermédiaire (XIV) par chauffage

en présence de monoxyde de carbone, de préférence, à 150°C en présence d'éthylène glycol, suivi d'un traitement à l'eau oxygénée en milieu basique.

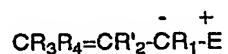
5 L'invention concerne également un procédé de préparation d'un polymère particulier, conforme à l'invention, ledit polymère répondant à la formule (IV') suivante:



10 (IV')

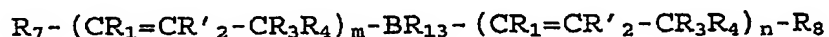
avec les R_1 , R'_2 , R_3 , R_4 , R_7 , R_8 , A , m et n ayant la même définition que celle donnée précédemment, ledit procédé comprenant la réaction :

- d'un composé boré de formule (6) $R_7 - BR_8R_{13}$ avec R_7 et R_8 ayant la même définition que celle donnée précédemment, R_{13} étant un groupe alkyle ramifié lié au bore par un carbone tertiaire comportant de 4 à 20 atomes de carbone, un groupe alcoxy ou aryloxy comportant de 1 à 20 atomes de carbone ;
- 20 - avec au moins un composé nucléophile allylique du type ylure de formule (2) :



(2)

25 telle que définie précédemment, afin d'obtenir un dérivé de formule (XV) :

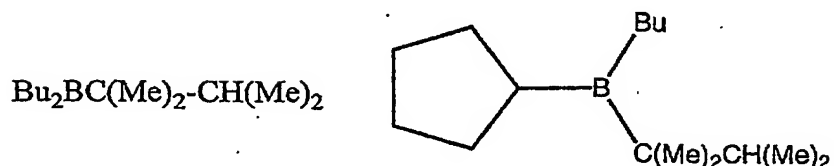


(XV)

suivi d'une réaction de transformation du groupe BR_{13} en groupe A approprié.

30

Comme exemples de composés borés, on peut citer les composés particuliers répondant aux formules suivantes :



5

Par exemple, pour passer de la fonction BR_{13} à CO, les traitements suivants peuvent être appliqués :

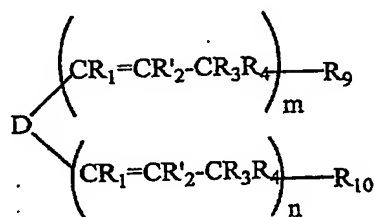
- traitement avec du monoxyde de carbone, en présence d'eau, à une pression, par exemple, de 100 bars et une température d'au moins 70°C ;

- traitement avec du NaCN en présence de $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$, suivi d'un traitement avec de l'eau oxygénée en milieu basique ;

- si R_{13} représente un groupe alcoxy, traitement avec du dichlorométhyl méthyléther, en présence de triéthylméthylate de lithium, suivi d'un traitement en présence d'eau oxygénée en milieu basique.

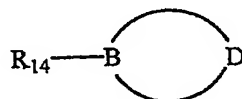
Une fois que l'on a obtenu la fonction CO, il est clair que l'on peut passer aux fonctions dérivées (oxime, imine, alcools) par des traitements classiques à la portée de l'homme de l'art. Par exemple, pour passer de la fonction CO à la fonction C=NOH , on peut envisager un traitement à l'hydroxylamine, tandis que pour obtenir une fonction CHOH , on peut réduire la fonction CO à l'aide d'un réactif tel que le borohydrure de sodium.

Enfin, la présente invention a pour objet un procédé de préparation d'un polymère particulier de formule (VII') suivante :



(VII')

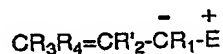
telle que définie précédemment, ledit procédé comprenant une étape de réaction d'un composé boré cyclique de formule (7) :



(7)

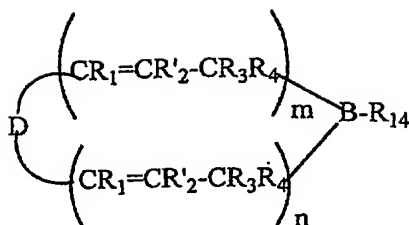
R_{14} représentant un groupe choisi parmi les groupes alkyles ramifiés liés au bore par un carbone tertiaire comportant de 4 à 20 atomes de carbone, les groupes alcoxy comportant de 1 à 20 atomes de carbone ou aryloxy comportant de 6 à 20 atomes de carbone, D ayant la même définition que celle donnée précédemment

avec au moins un composé nucléophile de type ylure de formule (2) :



(2)

telle que définie précédemment, afin d'obtenir un dérivé de formule (XVI) :



(XVI)

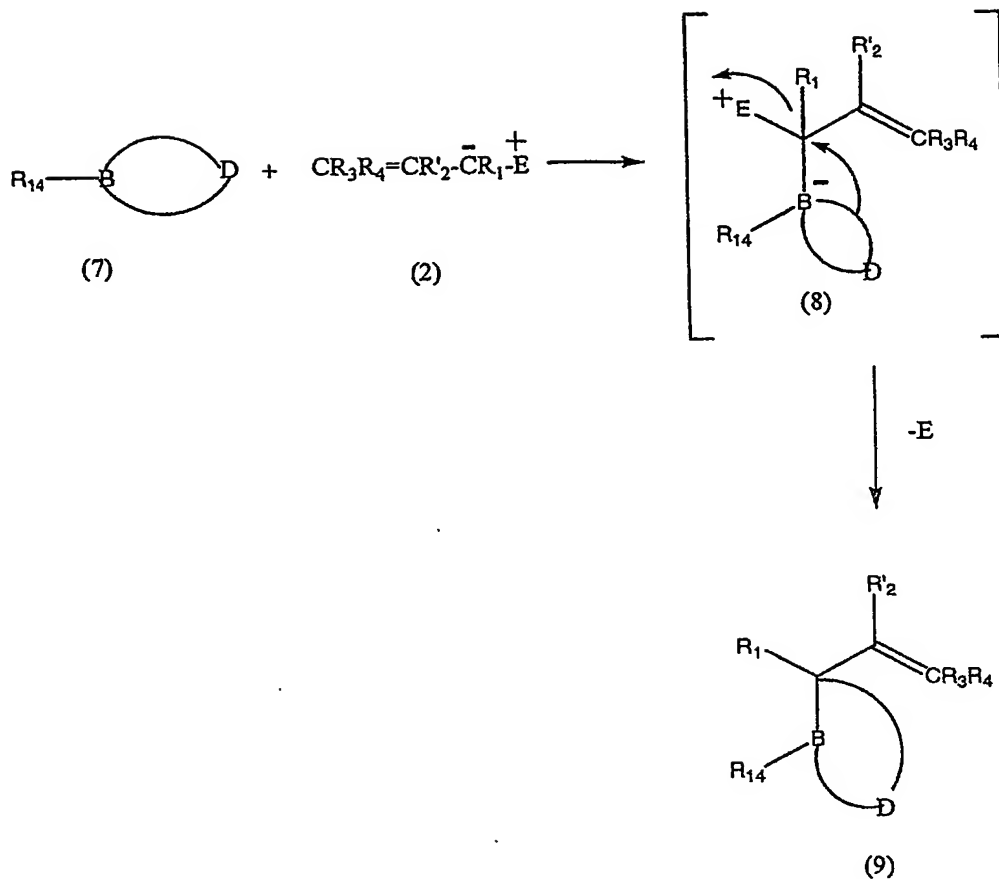
suivi d'une étape de transformation du groupe BR_{14} en groupes R_9 et R_{10} appropriés.

5

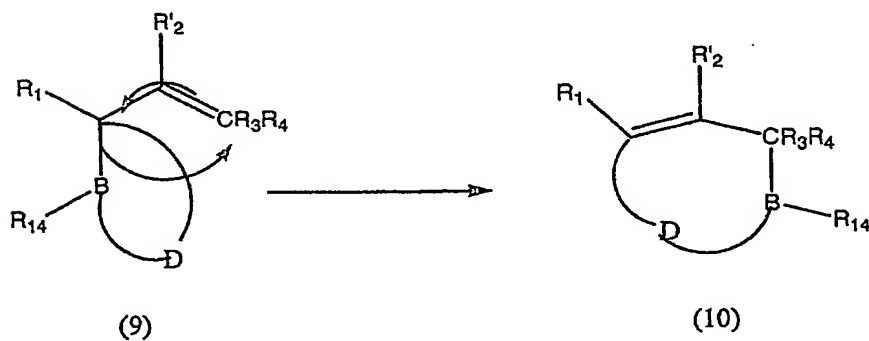
Ainsi, ce procédé correspond à la préparation d'un polymère conforme à la présente invention à partir d'un composé boré cyclique. Au cours de ce procédé, on assiste à une expansion du cycle boré, par migration 1,2 des liaisons C-B du cycle, alors que R_{14} n'est pas apte à subir cette migration.

Afin de rendre la description plus claire, ce procédé va maintenant être exposé par le biais du mécanisme réactionnel suivant :

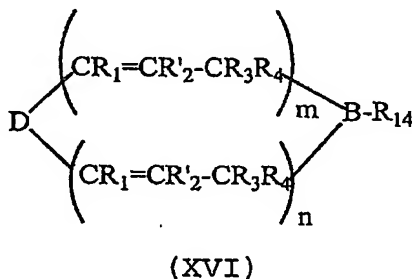
- dans un premier temps, le composé boré cyclique (7) réagit avec le composé nucléophile allylique (2), conduisant à un complexe (8) qui se réarrange spontanément, par migration 1, 2 d'une liaison carbone-bore du composé cyclique, pour donner le composé (9) selon le schéma suivant :



5 - dans un deuxième temps, le composé (9) se réarrange par un mécanisme de réarrangement 1,3-sigmatropique selon le schéma suivant :



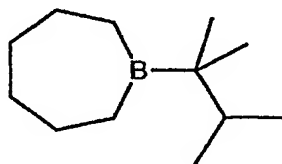
Le composé (10) obtenu au cours de cette deuxième étape peut participer à une nouvelle étape de polymérisation pour donner après réaction avec plusieurs équivalents d'ylures le polymère de formule
 5 (XIV) suivante:



Ensuite, une étape finale consiste à transformer le groupe B-R₁₄ en groupes -R₉ et R₁₀ appropriés.
 10

Les réactions envisageables pour la transformation du groupe R₁₄ sont similaires à celles envisagées pour la transformation du groupe BR₁₁R₁₂ en groupe R₆.
 15

A titre d'exemples, on peut citer comme composé boré cyclique, conforme à la définition du composé (7), le B-thexylborépane de formule :
 20



pour lequel le groupe thexyle -C(CH₃)₂-CH(CH₃)₂ n'est pas apte à migrer selon une migration 1,2 (groupe dit
 25

non labile) , ce qui fait que le motif $-(CR_1=CR_2-CR_3R_4)-$ va s'insérer dans le cycle pour donner un intermédiaire cyclique.

Lorsque le procédé met en jeu comme composé
 5 boré le B-thexylborépane et comme composé nucléophile
 allylique de type ylure l'ylure de
 méthallyltriphénylarsonium pour lequel E correspond au
 groupement Ph_3As et que cette réaction est suivie d'une
 étape de transformation par action d'eau oxygénée en
 10 milieu basique, on obtient le polymère de formule (XI)
 défini ci-dessus. Lorsque l'étape de transformation
 consiste en une étape de carbonylation, le polymère
 obtenu est le polymère de formule (IX) défini ci-
 dessus. Cet étape de conversion en cétone consiste, par
 15 exemple, à traiter le polymère boré (XVI) par du
 cyanure de sodium puis de l'anhydride trifluoroacétique
 puis par de l'eau oxygénée en milieu basique.

Les polymères selon l'invention sont
 20 particulièrement intéressants, dans la mesure où ils
 peuvent trouver une application dans de nombreux
 secteurs.

Ainsi, ils peuvent être employés pour la
 fabrication de fibres, de résines, ou de films, pour la
 25 fabrication d'objets nécessitant des matériaux
 relativement rigides, par exemple pour la fabrication
 de joints de colmatage, de gaines ou d'enduits pour
 l'isolation de matériel conducteur.

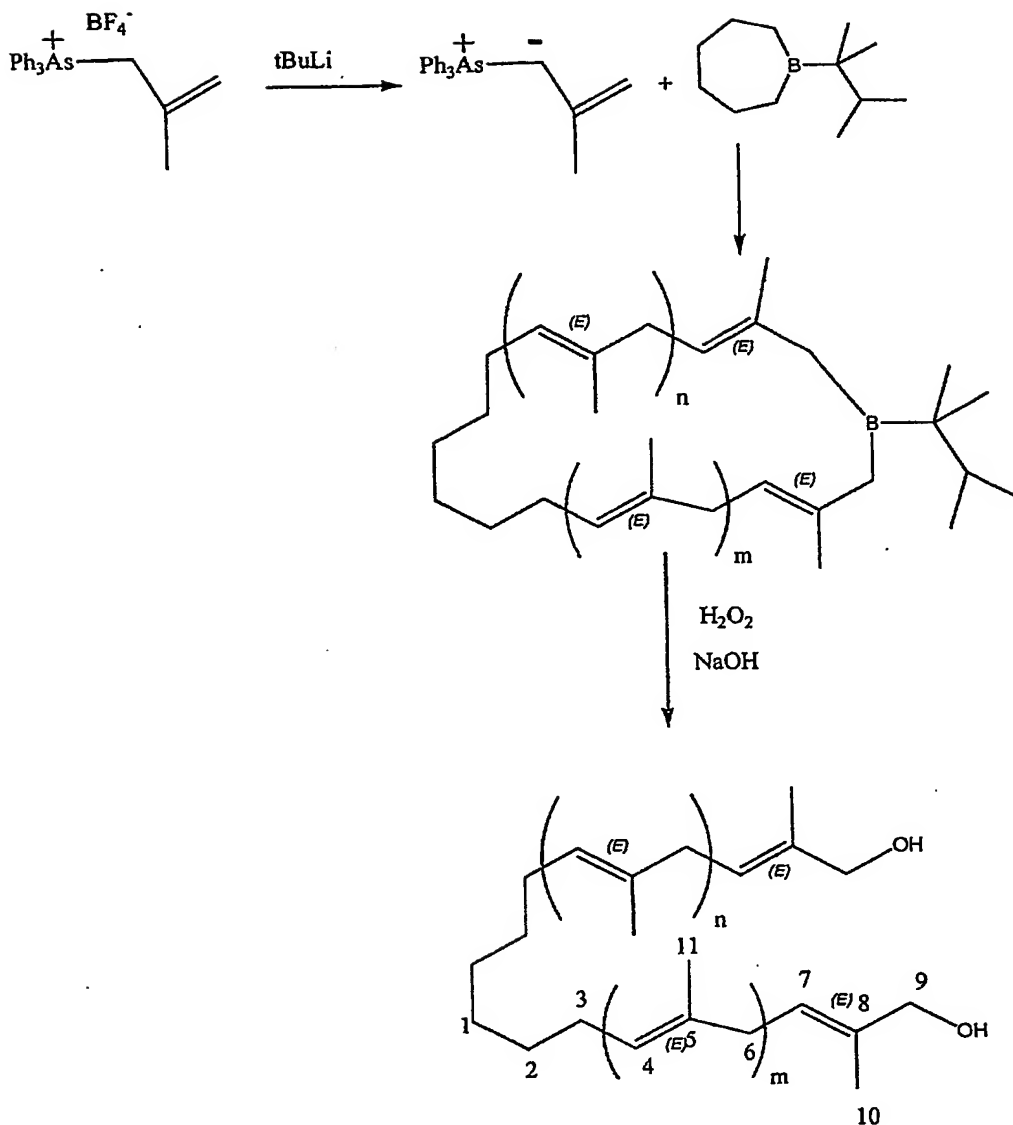
Les polymères comportant des fonctions
 30 polaires peuvent être utilisés, par exemple, pour
 réaliser des colles ou des adhésifs.

L'invention va maintenant être décrite par rapport aux exemples suivants donnés à titre illustratif et non limitatif.

5 **EXEMPLE 1.**

 L'exemple 1 présente un exemple de préparation d'un polymère linéaire rentrant dans le cadre de la définition des polymères de formule (VII) avec R_1 , R_3 et R_4 représentent H, R_2 représente $-\text{CH}_3$, R_9
10 et R_{10} représentent $-\text{OH}$ et D représente $-(\text{CH}_2)_6-$.

Le schéma réactionnel est le suivant :



Le protocole de réalisation de ce type de polymère est le suivant :

A une suspension de 0,896 g (2 mmol, 10 éq)
 5 de tétrafluoroborate de méthallyltriphénylarsonium
 dans 15 mL de THF anhydre sous atmosphère d'argon
 refroidie à -78°C est ajouté goutte à goutte 1,33 mL
 (2mmol, 10 éq) d'une solution de tert-butyllithium
 (1,5M dans le pentane). La solution se colore
 10 immédiatement en orange et devient limpide. L'agitation

est maintenue à cette température pendant 30 minutes puis le mélange est placé dans un bain de glace. On laisse la température se stabiliser (15 minutes) puis une solution de 38,4 mg (0,2 mmol, 1 éq) de borane cyclique dans 1 mL de THF anhydre est ajoutée. La solution se décolore en 1 heure. On ajoute alors 3 mL de peroxyde d'hydrogène à 30 % et 3 mL de soude 3N. Le mélange revient à température ambiante et l'agitation est maintenue pendant 4 heures, puis 30 mL d'une solution saturée de chlorure d'ammonium sont ajoutés et le mélange est extrait par 3 fois 70 mL de dichlorométhane. La phase organique est séchée sur du sulfate de magnésium puis filtrée et évaporée. On obtient un solide blanc. Ce mélange brut est adsorbé sur silice puis déposé sur une colonne de gel de silice et élué avec un mélange hexane/éther/dichlorométhane 2/5/3 pour conduire à une huile incolore. Un solide blanc se forme après l'addition de 50 mL de méthanol. La suspension est filtrée et le solide est lavé par 2 fois 20 mL de méthanol puis séché sous vide. On récupère le polymère sous forme d'un solide blanc (112 mg, Rendement=81%).

RMN ^1H (CDCl_3 , δ en ppm) : 5,17-5,12 (br t, 283 H, H4), 4,01 (s, 2H, H9), 2,69-2,67 (br d, 604H, H6), 1,66-1,58 (br s, 921H, H10-H11).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , δ en ppm) : 136,11-135,34 (br s, C5), 122,40-121,88 (br s, C4), 38,58-32,03 (br s, C6), 16,48-16,22 (br s, C11).

Le polymère obtenu est également analysé par chromatographie d'exclusion stérique.

Les conditions d'analyse sont les suivantes :

5 Type de colonne : PL gel 100+1000

Eluant : THF

Débit pompe : 1,00 mL/mn

10 L'échantillon à analyser présente une concentration de 1,45 mg/mL, avec un incrément d'indice de réfraction dn/dc fixé à 0,130 mL/g.

Les résultats des mesures par LALLS (ou diffusion de lumière laser à petit angle) sont les suivants :

Degré de polymérisation $D_p=424= n+m$

15 Masse molaire en nombre $M_n=23040$ g/mol

Masse molaire en poids $M_w=33750$ g/mol

Indice de polydispersité $DPI= M_w/M_n=1,46$

20 Dans les mêmes conditions opératoires que celles mentionnées ci-dessus, 0,896 g (2 mmol, 50 éq) de sel d'arsonium réagissent avec 7,7 mg (0,04 mmol, 1 éq) de borane cyclique pour conduire après oxydation à un polymère de même structure (83 mg, Rendement=74%).

25 Le polymère obtenu est également analysé par chromatographie d'exclusion stérique.

Les conditions d'analyse sont les suivantes :

Type de colonne : PL gel 100+1000

30 Eluant : THF

Débit pompe : 1,00 mL/mn

L'échantillon à analyser présente une concentration de 1,66 mg/mL, avec dn/dc fixé à 0,130 mL/g.

Les résultats des mesures par LALLS sont
5 les suivants :

DP=490

Mn=26470 g/mol

Mw=39600 g/mol

DPI= Mw/Mn=1,50.

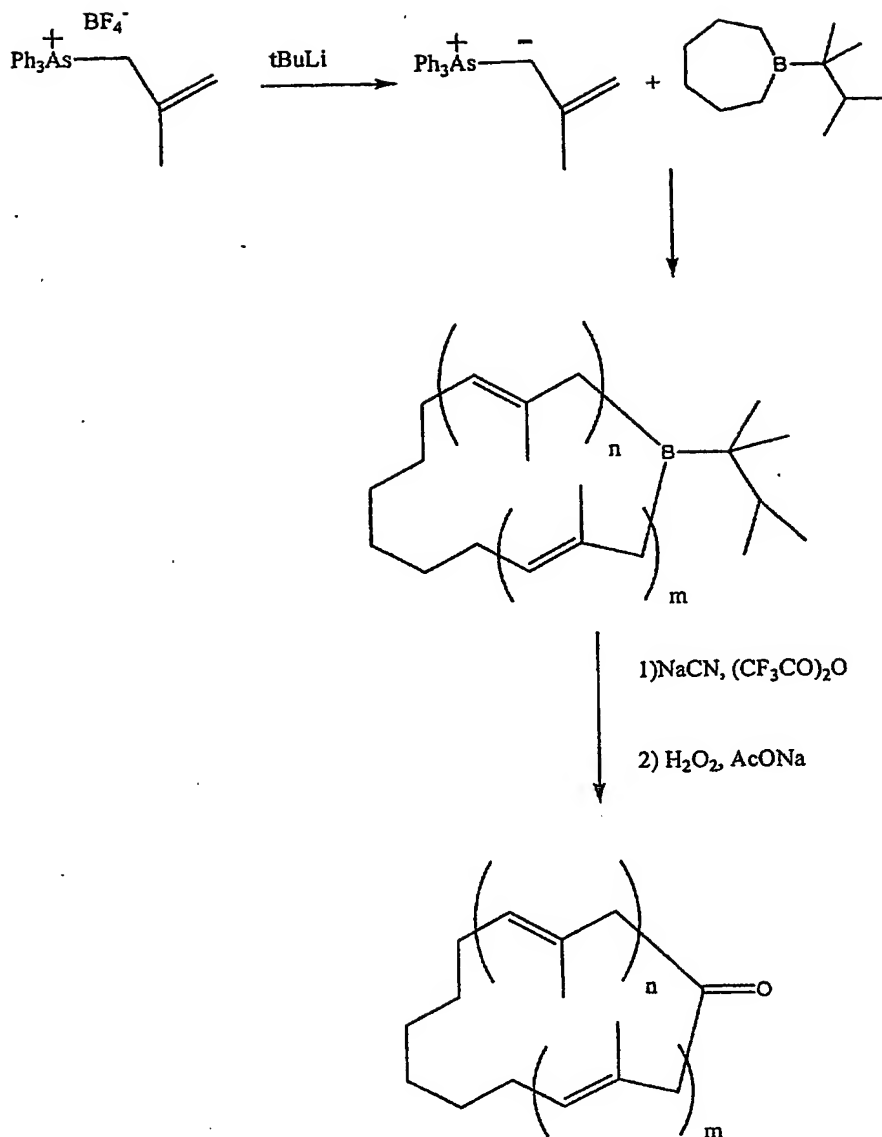
10

EXEMPLE 2.

L'exemple 2 présente le cas d'un polymère cyclique rentrant dans le cadre de la famille de polymères de formule (VII), avec R_9 et R_{10} formant
15 ensemble un groupe $-(C=O)-$, D un alkylène $-(CH_2)_6-$, R_1 , R_3 et R_4 représentent H, R_2 représente $-CH_3$.

Le schéma réactionnel est le suivant :

20



A une suspension de 0,896 g (2 mmol, 10 éq)
 5 de tétrafluoroborate de méthallyltriphénylarsonium
 dans 15 mL de THF anhydre sous atmosphère d'argon
 refroidie à -78°C est ajouté goutte à goutte 1,33 ml
 (2 mmol, 10 èq) de tert-butyllithium (1,5 M dans le
 pentane). La solution se colore immédiatement en orange
 10 et devient limpide. L'agitation est maintenue à cette

température pendant 30 minutes puis le mélange est placé dans un bain de glace. La température se stabilise à 0°C (15 minutes) puis une solution de 38,4 mg (0,2 mmol, 1 éq) de borane cyclique dans 1 mL de THF anhydre est ajoutée. La solution se décolore en 1 heure. Le mélange est alors placé à température ambiante puis 20 mg (0,4 mmol, 2 éq) de NaCN sont ajoutés. On agite alors vigoureusement le mélange à température ambiante pendant 2 heures. La solution jaunit légèrement. La température est alors descendue à -78°C et on ajoute 62 µL (0,44 mmol, 2,2 éq) d'anhydride trifluoroacétique. Un précipité apparaît. La température est maintenue à -78°C pendant 10 minutes puis le mélange est placé à température ambiante. L'agitation est maintenue pendant 5 heures puis 3 mL de peroxyde d'hydrogène à 30 % et 3 mL d'une solution d'acétate de sodium 3N sont ajoutés. On agite pendant 5 heures puis le mélange est extrait par 3 fois 50 mL de dichlorométhane. Les phases organiques sont rassemblées et lavées par 20 mL d'acide chlorhydrique 1N. La solution est séchée sur sulfate de magnésium, filtrée et les solvants sont évaporés. Le produit brut est adsorbé sur de la silice déposé sur une colonne de gel de silice puis élué avec un mélange hexane /éther/dichlorométhane 3/6/1. On récupère alors une huile incolore qui se transforme en un solide blanc après l'addition de 20 mL de méthanol. Le polymère est alors lavé par 2 fois 10 mL de méthanol et est isolé sous la forme d'un solide blanc (56 mg, 43 %).

Masse molaire du motif (2-méthyl)prop-1-énylidène : 54 g/mol.

Masse molaire du motif cyclohexanone : 112 g/mol
 Masse molaire du polymère : $(112 + (n+m)54)$ g/mol

Le polymère obtenu est également analysé
 5 par chromatographie d'exclusion stérique.

Les conditions d'analyse sont les suivantes :

Type de colonne : PL gel 100+1000

Eluant : THF

Débit pompe : 1,00 mL/mn

10 L'échantillon à analyser présente une
 concentration de 1,82 mg/mL, avec dn/dc fixé à 0,130
 mL/g.

Les résultats des mesures par LALLS sont
 les suivants :

15 $D_p=481$

$M_n=26050$ g/mol

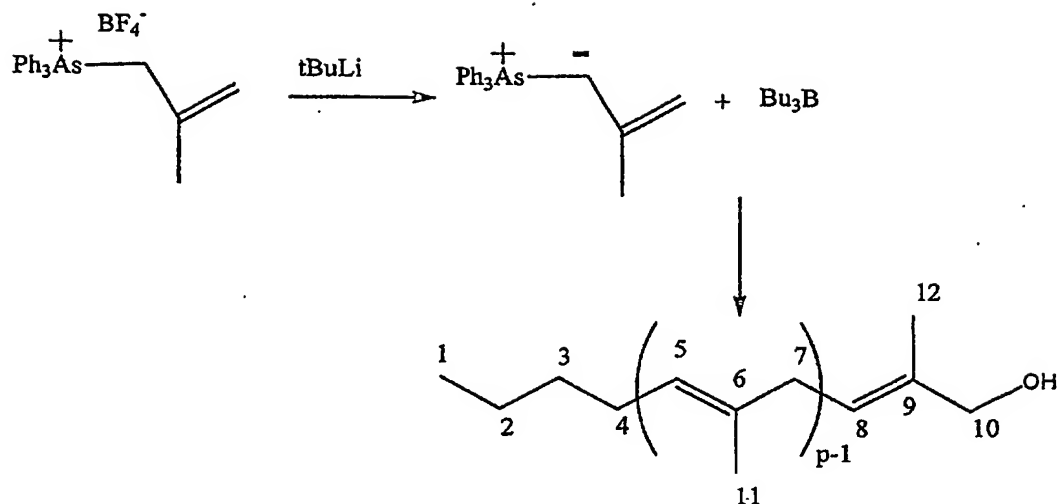
$M_w=35730$ g/mol

$DPI = M_w/M_n=1,37$.

EXEMPLE 3.

20 L'exemple 3 présente un exemple de
 préparation d'un polymère linéaire rentrant de le cadre
 de la définition des polymères de formule (II) avec R_1 ,
 R_3 et R_4 représentant H, R_2 représentant $-CH_3$, R_5
 représentant $CH_3-(CH_2)_3-$ (désigné par Bu), R_6
 25 représentant $-OH$.

Le schéma réactionnel est le suivant :



A une suspension de 0,806 g (1,8 mmol, 9 éq) de tétrafluoroborate de méthallyltriphénylarsonium dans 15 mL de THF anhydre, sous atmosphère d'argon, refroidie à -78°C est ajouté goutte à goutte 1,2 mL (1,8 mmol, 9 éq) d'une solution de tert-butyllithium (1,5M dans le pentane). La solution devient orange vif et limpide. L'agitation est maintenue pendant 30 minutes à -78°C puis pendant 15 minutes à 0°C . Une solution contenant 0,2 mL (0,2 mmol, 1 éq) de tributylborane (1M dans le THF) dans 2 mL de THF anhydre est refroidie dans un bain de glace, puis ajoutée goutte à goutte. La décoloration totale se produit 10 minutes après la fin de l'addition. On ajoute alors 3 mL de peroxyde d'hydrogène à 30 % puis 2 mL de soude 3N. Le mélange est agité pendant 4 heures à température ambiante. On ajoute 30 mL d'une solution saturée de chlorure d'ammonium puis le milieu réactionnel est extrait par 3 fois 50 mL de dichlorométhane. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium puis filtrée et évaporée. Le mélange brut est adsorbé sur de la silice et déposé le

produit sur une colonne de gel de silice puis élué avec un mélange hexane/éther 8/2. On obtient le polymère sous la forme d'une huile incolore (125 mg, Rendement=89 %).

5

Masse molaire du motif (2-méthyl)prop-1-énylidène : 54 g/mol.

Masse molaire du motif hexanol : 74 g/mol

Masse molaire du polymère : (74 + p54) g/mol.

- 10 Le degré moyen de polymérisation déterminé par RMN est $DP=p+1=12$.

15 RMN 1H ($CDCl_3$, δ en ppm) : 5,45-5,40 (br t, 1H, H8), 5,17-5,12 (t app, 11,2 H, H5), 4,13 (s, 0,3 H, H10), 4,02 (s, 1,7H, H10'), 2,74-2,64 (m, 25H, H7), 2,00-1,96 (m, 2H, H4), 1,68-1,66 (m, 3H, H12), 1,60-1,56 (m, 33,9 H, H11) 1,33-1,21 (m, 4,6H, H2-H3), 0,90-0,81 (m, 3H, H1).

20 RMN ^{13}C ($CDCl_3$, δ en ppm) : 135,91-135,26 (m), 135,14, 135,43, 124,69, 124,34, 123,08-122,43 (m), 69,08, 38,35-37,66 (m), 31,27, 30,75, 30,46, 29,84, 27,77, 23,60, 16,25, 13,77.

25 Dans les mêmes conditions opératoires, à partir de 896 mg (2 mmol, 20 éq) du même sel d'arsonium et de 0,1 mL (0,1 mmol, 1 éq) de tributylborane, on obtient après oxydation un polymère de même structure (93 mg, 81 %).

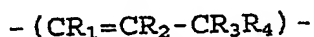
30 RMN 1H ($CDCl_3$, δ en ppm) : 5,42 (m, 1H, H8), 5,1-5,12 (t app, 25,3 H, H5), 4,13 (s, 0,2 H, H10), 4,01 (s, 1,8H,

...
H10'), 2,74-2,64 (m, 58H, H7), 1,99-1,94 (m, 2H, H4),
1,68-1,66 (m, 5H, H12), 1,60-1,56 (m, 91 H, H11) 1,33-
1,21 (m, 4,6H, H2-H3), 0,90-0,81 (m, 3H, H1).

Le degré moyen de polymérisation déterminé
5 par RMN est DP=26.

REVENDECATIONS

1. Polymère, dont le squelette comprend un enchaînement de motifs, identiques ou différents, 5 répondant à la formule (I) :



(I)

dans laquelle :

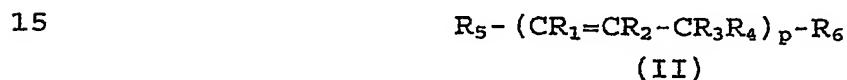
- 10 - R₁ représente un atome d'hydrogène ou un groupe hydrocarboné choisi parmi les groupes alkyles linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 20 atomes de carbone, les groupes cycloalkyles ayant de 3 à 8 atomes de carbone, les groupes alcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone, les groupes aryles ayant de 6 à 20 15 atomes de carbone, les groupe aryloxy ayant de 6 à 20 atomes de carbone ;
- R₂ représente un atome d'halogène ou un groupe hydrocarboné choisi parmi les groupes alkyles linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 20 atomes de 20 carbone, les groupes cycloalkyles ayant de 3 à 8 atomes de carbone, les groupes alcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone, les groupes aryles ayant de 6 à 20 atomes de carbone, les groupe aryloxy ayant de 6 à 20 atomes de carbone ;
- 25 - les R₃ et R₄, identiques ou différents, répondent à la même définition que R₁, à condition que l'un au moins des R₃, R₄ représente, dans chaque motif, un atome d'hydrogène ;
- lesdits R₁, R₂, R₃ et R₄ pouvant comporter, lorsqu'ils 30 représentent un groupe hydrocarboné, un ou plusieurs substituants choisis parmi les groupes halogène, les

groupes alkyle de 1 à 20 atomes de carbone, les groupes alcoxy de 1 à 20 atomes de carbone, les groupes aryle de 6 à 20 atomes de carbone, les groupes aryloxy de 6 à 20 atomes de carbone, les groupes amino.

5

2. Polymère selon la revendication 1, dans lequel l'enchaînement de motifs de formule (I) comprend au moins un groupe choisi parmi $C=O$, $C=NOH$ ou $CHOH$, les groupes alkylènes diyles linéaires ou ramifiés
10 comportant de 4 à 20 atomes de carbone et des mélanges de ceux-ci.

3. Polymère selon la revendication 1, répondant à la formule (II) suivante :



dans laquelle les R_1 , R_2 , R_3 et R_4 sont tels que définis dans la revendication 1, R_5 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié comportant de 1 à 20 atomes de
20 carbone, un groupe cycloalkyle comportant de 3 à 20 atomes de carbone ou un groupe aryle comportant de 6 à 20 atomes de carbone, R_6 représente un groupe $-OH$, amine primaire, thiol. $-SH$, halogène, $-CHO$, un groupe dérivé de $-CHO$, un groupe ester, un groupe amide
25 éventuellement substitué, un groupe azide $-N_3$, p est un entier allant de 4 à 10 000.

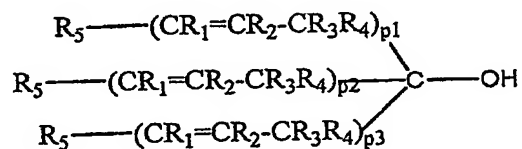
4. Polymère selon la revendication 3, dans lequel les R_1 , R_3 et R_4 représentent un atome
30 d'hydrogène.

5. Polymère selon la revendication 3 ou 4, dans lequel R_2 représente un groupe alkyle de 1 à 20 atomes de carbone.

5 6. Polymère selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, dans lequel R_5 représente un groupe alkyle de 1 à 20 atomes de carbone.

7. Polymère répondant à la formule (III) suivante :
 10 $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - (\text{CH}=\text{CCH}_3 - \text{CH}_2)_p - \text{OH}$ (III), p étant un entier allant de 4 à 10 000.

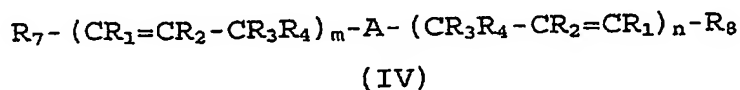
8. Polymère répondant à la formule
 15 suivante :



les R_5 , identiques ou différents, répondant à la même définition que celle de la revendication 3 et les p_1 , p_2
 20 et p_3 , identiques ou différents, sont des entiers allant de 2 à 5000.

9. Polymère selon la revendication 2, répondant à la formule (IV) suivante :

25



dans laquelle les R_1 , R_2 , R_3 et R_4 sont tels que définis dans la revendication 1, A représente un groupe

C=O, un groupe dérivé de CO ou CHOH, les R_7 et R_8 , identiques ou différents représentent un groupe alkyle linéaire ou ramifié comportant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle de 3 à 20 atomes de carbone, un groupe aryle de 6 à 20 atomes de carbone, m est un entier allant de 2 à 5000, n est un entier allant de 2 à 5000.

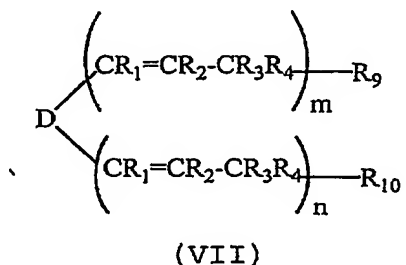
10. Polymère selon la revendication 9, dans lequel A est un groupe C=O.

11. Polymère de formule (VI) suivante :

$$\text{Bu} - (\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3) - \text{CR}_3\text{R}_4)_m - (\text{C}=\text{O}) - (\text{CR}_3\text{R}_4 - \text{CR}_2=\text{CR}_1)_n - \text{Bu}$$
(VI)

15

12. Polymère selon la revendication 2, répondant à la formule (VII) :



20 dans laquelle:

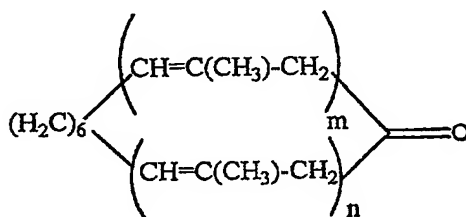
- les R_1 , R_2 , R_3 et R_4 sont définis tel que dans la revendication 1 et m et n sont définis tel que dans la revendication 9 ; et

- les R_9 et R_{10} , identiques ou différents représentent un groupe OH, NH_2 , SH, amide éventuellement substitué, -CHO, un groupe dérivé de -CHO, un groupe ester, un groupe amide éventuellement substitué, un groupe azide $-\text{N}_3$; ou

- R₉ et R₁₀ forment ensemble un groupe - C(=O)-, un groupe dérivé de CO, -CHOH- ; D représente un groupe alkylène diyle linéaire ou ramifié comportant de 4 à 20 atomes de carbone et pouvant comporter dans sa chaîne un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi l'oxygène, le soufre, l'azote, m est un entier allant de 2 à 5000, n est un entier allant de 2 à 5000.

13. Polymère selon la revendication 12, dans lequel D représente un groupe alkylène linéaire ou ramifié comportant de 4 à 20 atomes de carbone et R₉ et R₁₀ forment ensemble un groupement C=O.

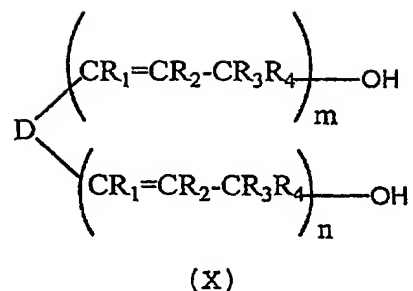
14. Polymère de formule (IX) suivante,



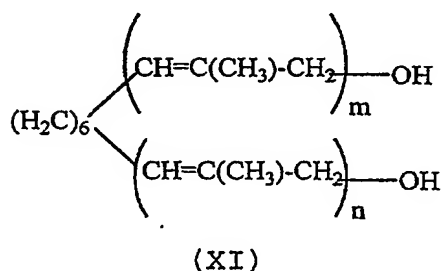
(IX)

avec m et n étant tels que définis dans la revendication 12.

15. Polymère selon la revendication 12, dans lequel D représente un groupe alkylène linéaire ou ramifié comportant de 4 à 20 atomes de carbone et R₉ et R₁₀ représentent tous deux un groupe OH, auquel cas le polymère correspondant est un polymère linéaire répondant à la formule (X) suivante :



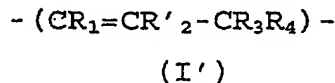
16. Polymère de formule (XI)



m et n étant tels que définis dans la revendication 14.

17. Polymère selon l'une quelconque des
 10 revendications précédentes, présentant une stéréochimie
 E des doubles liaisons.

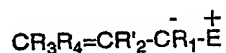
18. Procédé de préparation d'un polymère,
 dont le squelette comprend un enchaînement de motifs de
 15 formule (I') :



dans laquelle :

- R₁ représente un atome d'hydrogène ou un groupe
 20 hydrocarboné choisi parmi les groupes alkyles
 linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 20 atomes de
 carbone, les groupes cycloalkyles ayant de 3 à 8
 atomes de carbone, les groupes alcoxy ayant de 1 à 20
 atomes de carbone, les groupes aryles ayant de 6 à 20

- atomes de carbone, les groupe aryloxy ayant de 6 à 20
atomes de carbone ;
- R'₂ représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un
groupe hydrocarboné choisi parmi les groupes alkyles
linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 20 atomes de
carbone, les groupes cycloalkyles ayant de 3 à 8
atomes de carbone, les groupes alcoxy ayant de 1 à 20
atomes de carbone, les groupes aryles ayant de 6 à 20
atomes de carbone, les groupe aryloxy ayant de 6 à 20
atomes de carbone ;
 - les R₃ et R₄, identiques ou différents, répondent à
la même définition que R₁, à condition que l'un au
moins des R₃, R₄ représentent, dans chaque motif, un
atome d'hydrogène ;
- lesdits R₁, R₂, R₃ et R₄ pouvant comporter, lorsqu'ils
représentent un groupe hydrocarboné, un ou plusieurs
substituants choisis parmi les groupes halogène, les
groupes alkyle de 1 à 20 atomes de carbone, les groupes
alcoxy de 1 à 20 atomes de carbone, les groupes aryle
de 6 à 20 atomes de carbone, les groupes aryloxy de 6 à
20 atomes de carbone, les groupes amino,
ledit procédé comprenant une étape consistant à faire
réagir, en quantité appropriée :
- au moins un composé de type ylure
- répondant à la formule (2) ci-dessous :



(2)

dans laquelle les R₁, R'₂, R₃ et R₄ répondent à la même
définition que celle donnée ci-dessus, E étant un
groupe partant,

- avec un composé boré trivalent, comportant au moins un groupe apte à migrer, de façon à obtenir ledit enchaînement de motifs de formule (I') tels que définis ci-dessus.

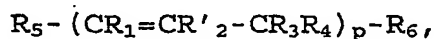
5

19. Procédé selon la revendication 18, dans lequel le groupe apte à migrer est un groupe choisi parmi les groupes alkyles linéaires ou ramifié comportant de 1 à 20 atomes de carbone, à l'exception
10 des groupes alkyles ramifiés liés au bore par un carbone tertiaire.

20. Procédé selon la revendication 18 ou 19, dans lequel le groupe partant E est choisi parmi
15 parmi N_2 , $S(R)_2$, $S(O)(R)_2$, NR_3 , $AsAr_3$, PAR_3 , où Ar représente un groupe phényle éventuellement substitué par des groupements méthyle ou méthoxy et R est un groupe alkyle.

20 21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 18 à 20, dans lequel le composé ylure est l'ylure de méthallyltriphénylarsonium.

22. Procédé de préparation d'un polymère
25 répondant à la formule (II') suivante :



(II')

avec les R_1 , R'_2 , R_3 , R_4 ayant la même définition que celle de la revendication 18, et R_5 , R_6 et p ayant la
30 même définition que celle de la revendication 3, ledit procédé comprenant une étape de réaction, en quantité appropriée :

- d'un composé boré de formule (1) $R_5-BR_{11}R_{12}$ avec R_5 ayant la même définition que celle donnée dans la revendication 3 et représentant le groupe apte à migrer, R_{11} et R_{12} , identiques ou différents, peuvent :

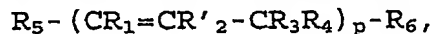
- 5 - représenter un groupe alkyle ramifié lié au bore par un carbone tertiaire comportant de 4 à 20 atomes de carbone, un groupe alcoxy comportant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe aryloxy comportant de 1 à 20 atomes de carbone ; ou
- 10 - former ensemble un groupe $-O-X-O$, dans lequel X est un groupe alkylène diyle linéaire ou ramifié comportant de 2 à 6 atomes de carbone
- avec au moins un composé nucléophile allylique du type ylure de formule (2) tel que définie précédemment,
- 15 moyennant quoi on obtient un intermédiaire de formule (XII) ci-dessous :



(XII)

- 20 ledit procédé comprenant, en outre, une étape de transformation du groupe boré en groupe R_6 approprié, moyennant quoi on obtient le polymère de formule (II') défini ci-dessus.

- 25 23. Procédé de préparation d'un polymère répondant à la formule (II') suivante :

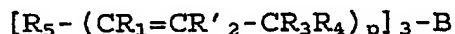


(II')

- avec les R_1 , R'_2 , R_3 , R_4 ayant la même définition que celle de la revendication 18, et R_5 , R_6 et p ayant la même définition que celle de la revendication 3, ledit procédé comprenant une étape de réaction, en quantité
- 30

appropriée, d'un composé boré de formule $(R_5)_3-B$ avec R_5 ayant la même définition que celle donnée précédemment,

avec au moins un composé nucléophile allylique du type
 5 ylure de formule (2) tel que définie dans la revendication 18, moyennant quoi on obtient un intermédiaire de formule (XIII) ci-dessous :



10

(XIII)

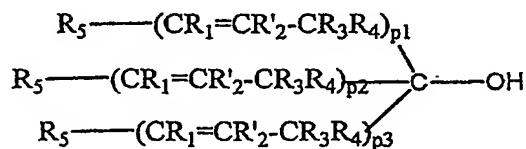
ledit procédé comprenant, en outre, une étape de transformation du groupe boré en groupe R_6 approprié, moyennant quoi on obtient le polymère de formule (II') défini ci-dessus.

15

24. Procédé selon la revendication 23, dans lequel le composé boré a pour formule Bu_3B , le composé nucléophile de type ylure est le méthallyltriphénylarsonium soit E correspondant au
 20 groupement Ph_3As , moyennant quoi on obtient à l'issue d'une étape finale de transformation, par traitement à l'eau oxygénée en milieu basique, le polymère de la revendication 7.

25

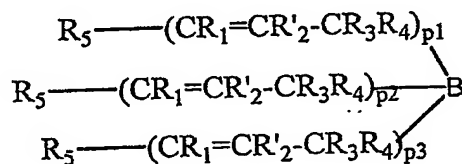
25. Procédé de préparation du polymère répondant à la formule suivante :



les R_5 , étant identiques ou différents, répondant à la
 30 même définition que celle de la revendication 3 et les

p_1 , p_2 et p_3 , identiques ou différents, étant des entiers allant de 2 à 5000, ledit procédé comprenant une étape de réaction, en quantité appropriée, d'un composé boré de formule $(R_5)_3-B$ avec

- 5 avec au moins un composé nucléophile allylique du type ylure de formule (2) tel que définie dans la revendication 18, moyennant quoi on obtient un intermédiaire de formule (XIV) ci-dessous :

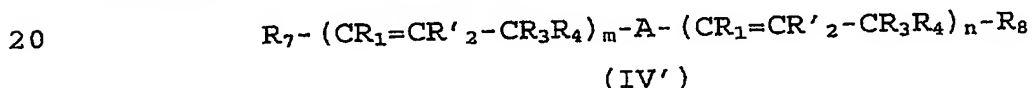


10

(XIV)

- ledit procédé comprenant, en outre, une étape de transformation du groupe boré en groupe C-OH par traitement du composé intermédiaire (XIV) par chauffage en présence de monoxyde de carbone suivi d'un traitement à l'eau oxygénée en milieu basique.
- 15

26. Procédé de préparation d'un polymère de formule (IV') suivante :

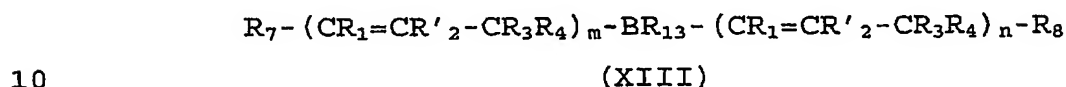


- avec les R_1 , R'_2 , R_3 , R_4 ayant la même définition que celle de la revendication 18, R_7 , R_8 , A, m et n ayant la même définition que celle de la revendication 9, ledit procédé comprenant la réaction d'un composé boré de formule (6) $R_7-BR_8R_{13}$ avec R_7 et R_8 ayant la même définition que celle donnée précédemment, R_{13} étant un groupe alkyle ramifié lié au bore par un carbone tertiaire comportant de 4 à 20 atomes de carbone, un
- 25

groupe alcoxy ou aryloxy comportant de 1 à 20 atomes de carbone avec au moins un composé nucléophile allylique du type ylure de formule (2) :

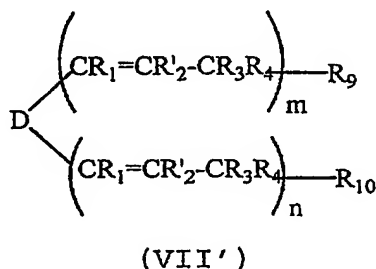


telle que définie dans la revendication 18, afin d'obtenir un dérivé de formule (XIII) :

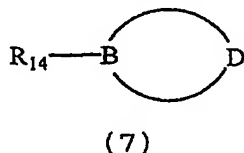


suivi d'une réaction de transformation du groupe BR_{13} en groupe A approprié.

27. Procédé de préparation d'un polymère, de formule (VII') suivante :



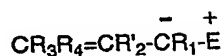
avec les R_1 , R'_2 , R_3 , R_4 ayant la même définition que celle de la revendication 18, R_9 , R_{10} , D , m et n ayant la même définition que celle de la revendication 12, ledit procédé comprenant une étape de réaction d'un composé boré cyclique de formule (7) :



R_{14} représentant un groupe choisi parmi les groupes alkyles ramifiés liés au bore par un carbone tertiaire

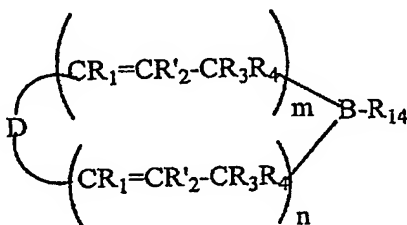
comportant de 4 à 20 atomes de carbone, les groupes alcoxy ou aryloxy comportant de 1 à 20 atomes de carbone,

avec au moins un composé nucléophile de type ylure de formule (2) :



(2)

telle que définie dans la revendication 18, afin d'obtenir un dérivé de formule (XIV) :



(XIV)

suivi d'une étape de transformation du groupe BR_{14} en groupes R_9 et R_{10} appropriés.

28. Procédé selon la revendication 27, dans lequel le composé cyclique boré est le B-thexylborépane, le composé nucléophile de type ylure est le méthallyltriphénylarsonium soit E correspondant au groupement Ph_3As , moyennant quoi on obtient à l'issue d'une étape de transformation par action d'eau oxygénée en milieu basique le polymère de formule (XI) de la revendication 16.

29. Procédé selon la revendication 27, dans lequel le composé cyclique boré est le B-thexylborépane, le composé nucléophile de type ylure est le méthallyltriphénylarsonium soit E correspondant au groupement Ph_3As , moyennant quoi on obtient à

l'issue d'une étape de transformation dit de carbonylation le polymère de formule (IX) de la revendication 14.

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1../1..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et
les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 © W / 270601

INV

Vos références pour ce dossier (facultatif)		B14075.3/FG
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		02.12672 du 11.10.2002
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)		
POLYMERE COMPRENANT DANS LEUR SQUELETTE UNE INSATURATION ETHYLENIQUE INTERNE ET LEURS PROCEDES DE PREPARATION.		
LE(S) DEMANDEUR(S) :		
COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE 31/33 rue de la Fédération 75752 PARIS 15ème		
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE 3 rue Michel Ange 75794 PARIS CEDEX 16		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1	Nom	LE GALL
	Prénoms	Thierry
Adresse	Rue	82 rue Pierre Brossolette- Bâtiment A Escalier 5
	Code postal et ville	[9][2][3][2][0] CHATILLON FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)		
2	Nom	GODDARD
	Prénoms	Jean Philippe
Adresse	Rue	Brunnmattstrasse,85
	Code postal et ville	[3][0][0][7][] BERN Suisse
Société d'appartenance (facultatif)		
3	Nom	MISKOWSKI
	Prénoms	Charles
Adresse	Rue	14 rue Baudelaire
	Code postal et ville	[6][7][2][0][0] STRASBOURG
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		
PARIS LE 5 Novembre 2002 F.GUERRE		

PCT Application

FR0302995

